

# 用三烷基(C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)氧磷(TRPO)萃取-液体闪烁计数法测定水溶液中微量 $\alpha$ 核素的研究

王守忠 焦荣洲 樊诗国  
刘秉仁 朱永贻

周顺利 郑华铃  
陈树铭

(清华大学, 核能技术研究所)

(北京核工程研究设计院)

**关键词** 萃取-液体闪烁计数法, 液体闪烁计数法, 微量 $\alpha$ 核素的测量, 三烷基(C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)氧磷。

## 一、前 言

我们已经用液体闪烁计数法对水相样品中微量 $\alpha$ 核素的测定进行了研究<sup>[1]</sup>。当把待测的水相样品加入以二氧六环为溶剂的闪烁液中时, 不仅把待测核素加进了闪烁液, 而且把水相样品中所含的杂质(水、杂质离子和无机酸)都带进了闪烁液。这就增加了体系的淬灭效应, 严重时可以使测量无法进行。二氧六环的另一缺点是它的价格较贵, 在测量大量样品时, 就更为明显了。近二十年来, 国外对用萃取-液体闪烁计数法测定水相样品中的 $\alpha$ 核素进行了研究, 取得了很好的结果<sup>[2,3]</sup>, 近来, 国内也开始从事这方面的研究<sup>[4]</sup>, 它把溶剂萃取技术引入到液体闪烁计数法中。利用各种萃取剂在不同介质、酸度的条件下, 对各种离子萃取能力的不同, 有选择性地使待测核素全部萃入闪烁液, 使有淬灭效应的离子不萃入或少萃入闪烁液, 从而达到进一步分离的目的。其次, 用于萃取-液体闪烁计数法的溶剂二甲苯或甲苯, 加上闪烁液中的萃取剂, 它们的淬灭效应比二氧六环要低很多, 使测量效率和能量分辨率都得到了改善。本文用三烷基(C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)氧磷为萃取剂, 二甲苯为溶剂, 2,5-二苯基恶唑为闪烁体, 在含有希土、铁、锆、钼等杂质的硝酸溶液中, 对微量<sup>233</sup>U、<sup>239</sup>Pu、<sup>241</sup>Am等核素的测定, 进行了研究, 结果是满意的。

## 二、实 验 部 份

(1) 萃取剂的净化方法 工业纯的TRPO以一定的流速通过活性炭柱, 经过处理的TRPO的颜色由棕褐色变为透明的金黄色, 含水量为5.51%, 与二甲苯的互溶性好。在5.0 ml的二甲苯中, 加入2.0 ml的TRPO, 溶液清澈透明, 它不含煤油, 萃取容量大。

(2) 操作步骤 将已标定比放的酸度为0.6 N HNO<sub>3</sub>的<sup>233</sup>U、<sup>239</sup>Pu、<sup>241</sup>Am标准溶液, 用准确称量法加入液闪测量瓶中, 加入一定量的含各种杂质的0.6 N HNO<sub>3</sub>的溶液, 再加入一定量的TRPO, 最后加5 ml, PPO(5 g/l)-二甲苯闪烁液, 在电磁搅拌器上搅拌3—5 min。静置分相后测量(不分出水相)。

## 三、结 果 和 讨 论

(1) 萃取-液体闪烁计数法与液体闪烁计数法的比较 从图1可以看出, 在测量水相样品时, <sup>241</sup>Am的脉冲幅度用萃取液闪法测为2.9 V, 而液闪法为0.9 V, 两者差2 V。

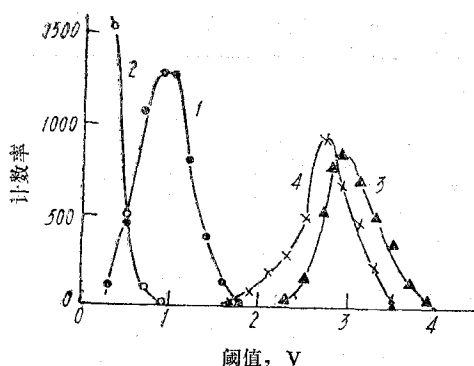


图 1 <sup>241</sup>Am 的液闪微分谱

测量条件: 高压 1000 V, 脉冲宽度 0.2 V.  
 1. 水溶液样品加 PPO-二氧六环 10 ml;  
 2. 水溶液样品加 0.1 ml 模拟料液, PPO-二氧六环 10 ml;  
 3. 水溶液样品, 加 0.1 ml TRPO, PPO-二甲苯 5 ml;  
 4. 水溶液样品, 加 0.1 ml 模拟料液, 加 0.1 ml TRPO, PPO-二甲苯 5 ml.

当加入 0.1 毫升强放废液的模拟料液 (含铁 4.8 g/l、锆 2 g/l、钼 0.15 g/l、氨基酸 0.1 mol/l、稀土 7.5 g/l、H<sup>+</sup> 0.5 mol/l) 时; 用液闪法测量 <sup>241</sup>Am 脉冲幅度由 0.9 V 下降到 0.3 V, 下降了 67%。用萃取液闪法测量时, <sup>241</sup>Am 的脉冲幅度由 2.9 V 下降到 2.7 V, 仅下降了 7%。对 <sup>239</sup>Pu 没有影响。显然, 萃取液闪法提高了脉冲幅度, 减少了杂质的淬灭效应, 对测量有很大好处。

(2) TRPO 的淬灭效应 表 1 的数据表明,

只要 TRPO 的含量选在 0.5% 至 10% 之间, 用于测量 <sup>239</sup>Pu 都是可行的。表 2 列出了 TRPO 对不同核素测量效率的影响, 数据表明, 用活性炭处理的 TRPO 作萃取剂是可行的。

(3) 某些杂质元素、化合物的淬灭效应 表

3 的数据表明, 在 5 ml 闪烁液中, 加入 0.1 ml TRPO, 杂质对 <sup>239</sup>Pu、<sup>233</sup>U 的测量一般影响很小, 当 TRPO 增加到 0.3 ml 时, 杂质对 <sup>241</sup>Am 测量的影响也比较小, 这显然是由于铀、钚在 TRPO 中的分配比大, 而钼的分配比小引起的。杂质中以 NaF 的影响最大, 硫酸的影响次之, 这是由于氟离子、硫酸根离子的络合作用引起的。因此可列出阴离子的淬灭效应顺序如下:



文献[5]的数据表明, 铀酰离子与氟离子形成的络合物的不稳定常数 *K* 最小, 而硝酸根的 *K* 最大。这与实验结果是一致的。在强放废液的模拟料液中, 尽管有硫酸根离子, 但由于有大量的阳离子, 它们与硫酸根能形成更稳定的络合物, 所以对铀、钚、钼的测量影响不

表 1 TRPO\*\* 的淬灭效应 (I)

核素: <sup>233</sup>U; 闪烁液\*: 10 ml; 水相: 0.5 N HNO<sub>3</sub> 2 ml。

TRPO 的含量, %	50	40	30	20	10	7.5	5	2.5	1	0.5
测量效率, %	1.9	8.7	28.3	76.2	96.7	97.9	98.5	98.0	97.8	99.1
脉冲幅度, V					0.8	1.2	2.1	3.9	5.7	6.4

\* 组成为 PPO(4.5 g/l)-萘(100 g/l)-甲苯; \*\* 是工业纯的, 没经过处理。

表 2 TRPO 的淬灭效应 (II)

闪烁液: PPO(5 g/l)-二甲苯, 5 ml。

核素	<sup>239</sup> Pu			<sup>233</sup> U			<sup>241</sup> Am		
	0.1	0.3	0.5	0.1	0.3	0.5	0.1	0.3	0.5
TRPO 加入量, ml	0.1	0.3	0.5	0.1	0.3	0.5	0.1	0.3	0.5
测量效率, %	100	97.8	96.3	100	100	100	94.5	97.1	

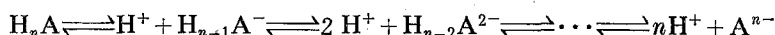
表 3 某些杂质元素、化合物对  $^{238}\text{U}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Am}$  测量效率的影响

核素	$^{238}\text{U}$			$^{239}\text{Pu}$			$^{241}\text{Am}$				
	TRPO 加入量, ml			0.1			0.1			0.2	0.3
杂质溶液加入量, ml	0.1	0.3	0.5	0.1	0.3	0.5	0.1	0.1	0.3	0.5	
杂质	测量效率, %										
铁* 4.8g/1	100	100	100	100	100	100	99.1	100	100	98.1	
锆* 2.0g/1	100	100	99.5	100	100	100	94.6	97.7	96.3	94.4	
铈* 0.15g/1	100	100	100	100	100	100	93.3	96.5	95.6	93.4	
稀土* 7.5g/1	99.4	99.4	99.4	100	99.0	98.7	91.0	94.8			
硫酸 0.1M				71.0	29.0	17.1					
0.05M	99.7	99.2	98.9	92.3	67.2	41.4					
0.02M	98.4	97.6	97.2	98.1	86.2	69.9					
氨基磺酸 0.1M	100	100	99.7	100	98.9	98.1	89.3				
模拟料液	99.7	98.0	99.8	100	99.7	98.3	98.3	98.5	97.8	94.0	

\* 均为含有 0.6N 硝酸的硝酸盐溶液。

大。但当含量达到 0.5 ml 时,  $^{241}\text{Am}$  测量效率下降为 94%。

(4) 某些络合反萃剂中的  $^{238}\text{U}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Am}$  等  $\alpha$  核素的测定 在萃取能力较强的萃取剂中, 反萃、分离各种核素时, 常常选用络合能力很强的氨基磺合剂、DTPA、TTHA。而它们只有当 pH 值大于 3 时, 才有很强的反萃络合能力。当 pH 值小于 2.8 时, 它们的络合反萃能力很小, 这是由于



因此, 在测量氨基磺合剂的水溶液中的  $\alpha$  核素时也可以用萃取液闪。只要在样品中加入一定量的硝酸, 就可以进行测量。从图 2 中可以看出, 10 ml 0.05 M TTHA—1M 乳酸 (pH = 4.54) 溶液, 加入 5 ml 4.45 N 的硝酸后, 溶液的 pH 值下降到 0.02—0.04。表 4 的数据表明, 在 0.05 M TTHA—1 M 乳酸 (pH = 4.54) 的溶液中, 加入等体积的 1.22 N  $\text{HNO}_3$  以后,  $^{238}\text{U}$  的测量效率达 100%。从图 2 可见, 这时反萃液的 pH = 1 (DTPA 的情况与 TTHA 基本一样), 铀在 30% TRPO—煤油中分配系数  $D_{\text{有/水}}$  约为 1000; 钚的分配系数在 500 以上, 但钚的测量效率仅有 66.1%。这是因为钚在 pH  $\geq 2$  时发生水解, 当溶液的 pH 值由 4.5 降到 1 时, 就有钚的水解行为引起的。所以, 这时  $^{239}\text{Pu}$  的测量效率低于  $^{241}\text{Am}$ 。当加入大量的 4.45 N 的硝酸后, 钚的测量效率即达 97%。而铈在加入 0.5 ml 的 4.45 N 的硝酸以后, 测量效率仅为 93.5%, 这与铈在高酸条件下在 TRPO 中的分配比下降是一致的。

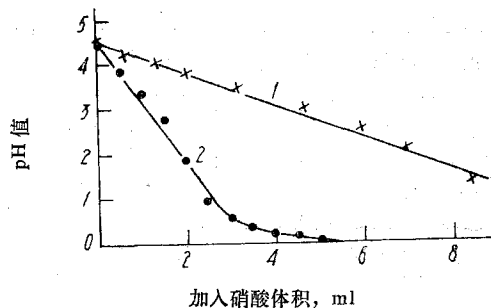


图 2 0.05 M TTHA—1M 乳酸溶液\*中加入硝酸后 pH 值的变化  
\* 溶液 10 ml。  
1——加入的硝酸浓度为 1.22 N; 2——加入的硝酸浓度为 4.45 N。

(5) 甄别阈的选择 从图 1 可见, 甄别阈值由 0.3 V 提高到 1.0 V 时, 对  $^{241}\text{Am}$  测量

表 4 用萃取液闪测量\*羧络合剂中的微量 $\alpha$ 核素

核 素	羧 络 合 剂	加入硝酸的量		测量效率, %
		浓 度, <i>N</i>	体 积, ml	
$^{238}\text{U}$	0.05 <i>MTTHA</i> -1 <i>M</i> 乳酸 pH=4.54	1.22	0.1	100
		4.45	0.1	100
			0.3	99.8
	0.05 <i>MDTPA</i> -1 <i>M</i> 乳酸 pH=4.56		0.5	98.9
		1.22	0.1	100
		4.45	0.1	100
$^{239}\text{Pu}$	0.05 <i>MTTHA</i> -1 <i>M</i> 乳酸 pH=4.54		0.3	99.3
			0.5	98.9
		1.22	0.1	66.1
	0.05 <i>MDTEA</i> -1 <i>M</i> 乳酸 pH=4.56	4.45	0.1	96.8
			0.3	97.0
			0.5	96.7
$^{241}\text{Am}$	0.05 <i>MTTHA</i> -1 <i>M</i> 乳酸 pH=4.54	1.22	0.1	66.1
		4.45	0.1	96.9
			0.3	97.0
	0.05 <i>MDTPA</i> -1 <i>M</i> 乳酸 pH=4.56		0.5	97.0
		1.22	0.1	97.6
		4.45	0.1	95.9
	0.01 <i>MTTHA</i> -1 <i>M</i> 乳酸 pH=2.86		0.3	98.0
			0.5	95.5
			0.1	98.5
			0.1	98.2
			0.3	97.4
			0.5	95.3
	0.1	97.4		
	0.3	93.0		
	0.5	87.0		

\* 测量条件: 高压; 1000 V; 甄别阈 0.3 V; 积分;  
闪烁液组成: 0.1 ml 料液+0.1(镅为 0.3) ml TRPO+5.0 ml PPO (5 g/l)-二甲苯

效率的影响很小, 但本底却由每分钟 63 次, 计数下降到 40, 下降了三分之一。这就提高了仪器的灵敏度。

## 结 论

1. 以 TRPO 为萃取剂, PPO-二甲苯为闪烁液的萃取-液体闪烁计数法可以用来测量含有铁 (4.8 g/l)、锆 (2.0 g/l)、钼 (0.15 g/l)、稀土 (7.5 g/l)、氨基磺酸 (0.1 *M*) 的硝酸 (0.6 *N*) 溶液、强放废液模拟料液以及羧络合剂中的 $^{238}\text{U}$ 、 $^{239}\text{Pu}$  和 $^{241}\text{Am}$  等 $\alpha$ 核素。

2. 在不影响测量效率的前提下, 可以把甄别阈提高到 1.0 V, 从而提高了灵敏度。

3. 萃取-液体闪烁计数法用于测量 $\alpha$ 核素具有简便、迅速、准确等优点。比液体闪烁计数法成本低, 适用范围更广泛。

## 参 考 文 献

- [1] 孟祖贵等, 原子能科学技术, (4), 454(1982).  
[2] McDowell, W. J. et al., Liquid Scintillation Counting Recent Applications and Development, 1, 315

(1980).

[3] McDowell, W. J., *Talanta*, 21, 1231(1974).

[4] 孟祖贵等, 第一次全国液体闪烁探测技术学术会议资料汇编, 西安, 1982.

[5] K.Б. 雅齐米尔斯基等, 络合物的不稳定常数, 科学出版社, 1960.

(编辑部收到日期: 1984年4月4日)

## 二氧化锡吸附法分离 $^{95}\text{Zr}$ 和 $^{95}\text{Nb}$ 的研究

包伯荣 王荫淞 李燕飞 钱和生

(上海原子核研究所)

关键词  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ , 二氧化锡吸附法, 分离。

随着科学技术及同位素应用的发展, 对纯  $^{95}\text{Zr}$  和  $^{95}\text{Nb}$  指示剂的需求越来越迫切。从裂变产物  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  平衡体系中分离  $^{95}\text{Zr}$  和  $^{95}\text{Nb}$  的方法很多, 其中吸附法具有吸附剂来源方便、操作简单、产物纯净等优点而受到人们的重视。特别是硅胶吸附法分离  $^{95}\text{Zr}$  和  $^{95}\text{Nb}$  更是不少研究工作者的课题<sup>[1-5]</sup>, 但是这方面的基础研究工作如关于  $^{95}\text{Nb}$  的行为和状态等还有待深入。此外关于其他吸附剂的研究还不多。

鉴于二氧化锡在其他放化分离中的成功应用, 我们研究了在硝酸介质中  $^{95}\text{Zr}$  和  $^{95}\text{Nb}$  在  $\text{SnO}_2$  上的吸附行为, 并尝试在  $\text{SnO}_2$  柱上分离  $^{95}\text{Zr}$  和  $^{95}\text{Nb}$ 。特别是在柱分离中, 我们选用了多种络合剂, 最终用  $\text{NH}_4\text{F}$  及  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{SnO}_2$  柱上实现了  $^{95}\text{Zr}$  和  $^{95}\text{Nb}$  的分离。而  $\text{NH}_4\text{F}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  可以方便地从获得的纯  $^{95}\text{Zr}$  和  $^{95}\text{Nb}$  中除去。

### 实 验 部 分

#### 一、试剂与设备

$^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  裂片溶液 由北京原子能所提供, 0.5 M 草酸体系, 用浓硝酸加少许过氧化氢加热蒸干破坏草酸后, 残渣溶于 2 M  $\text{HNO}_3$  中, 然后在沸水浴中加热迴流二小时后备用。

$\text{SnO}_2$  分析纯, 沈阳试剂二厂出品, 过筛取 50—75 目。

Ge(Li)探测器及 Canberra 公司 S-80 多道分析器。康氏振荡器振次为 240 次/分, 离心机转速为 3000 转/分。

实验在室温 (15°—20°C) 下进行。接触  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  的玻璃器皿都涂渍二氯二甲基硅烷。

#### 二、单管平衡实验

称取 10 mg 二氧化锡于 5 ml 磨口离心试管中, 加 0.1 ml  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  指示剂, 再加其他试剂, 使溶液总体积为 2 ml, 振荡三小时, 离心分相, 取 1 ml 清液测  $^{95}\text{Zr}$  和  $^{95}\text{Nb}$  的放射性, 与不加吸附剂的相同溶液作对照, 按下式计算  $^{95}\text{Zr}$  和  $^{95}\text{Nb}$  在吸附剂上的吸附百分数: